

EPOXIDE-BASED ADHESIVE

Publication number: JP6507664T

Publication date: 1994-09-01

Inventor:

Applicant:

Classification:

- **international:** B32B27/38; B41M7/00; C08G59/00; C08G59/68;
C09J163/00; B32B27/38; B41M7/00; C08G59/00;
C09J163/00; (IPC1-7): C09J163/00; B32B27/38;
C08G59/68

- **European:** B41M7/00R; C08G59/68; C09J163/00

Application number: JP19920511128T 19920312

Priority number(s): WO1992US01974 19920312; US19910701119
19910516

Also published as:



WO9220754 (A1)

EP0585360 (A1)

EP0585360 (A0)

CA2108260 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6507664T

Abstract of corresponding document: **WO9220754**

Photopolymerizable epoxide-based adhesives that are tacky and pressure-sensitive at room temperature and that provide high increased bond strength when cured. Also, transparent overlays comprising protective cover sheets and a layer of such adhesives.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-507664

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)9月1日

(51)Int.Cl.^{*}
C 0 9 J 163/00
B 3 2 B 27/38
C 0 8 G 59/68

識別記号
J F L
7016-4 F
N L E

序内整理番号
8830-4 J
8416-4 J

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-511128
(86) (22)出願日 平成4年(1992)3月12日
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)10月29日
(86)国際出願番号 PCT/US92/01974
(87)国際公開番号 WO92/20754
(87)国際公開日 平成4年(1992)11月26日
(31)優先権主張番号 701, 119
(32)優先日 1991年5月16日
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, M C, N
L, S E), C A, J P

(71)出願人 ミネソタマイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
(72)発明者 ウー, カム シー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427
(72)発明者 ウェイグル, ステファン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427
(74)代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

(54)【発明の名称】エポキシドベースの接着剤

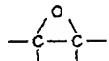
(57)【要約】

室温において粘着性であって感圧性であり、そして硬化した時には接着強さが非常に増大される光重合性エポキシドベースの接着剤。また、保護カバーシート及びこの接着剤層を有する透明オーバーレイ。

特表平6-507664 (2)

請求の範囲

1. a) 次の式を有するエポキシド基を2個又はそれより多く含む少なくとも1つのエポキシド樹脂、



b) 少なくとも1つの高分子皮膜形成剤、

c) 少なくとも1つの光開始剤、及び

d) 少なくとも1つのポリオール、を

含む接着剤を特徴とする室温において粘着性である接着剤であって、該接着剤は紫外線照射によって接着強さを増加することを示す接着剤。

2. a) 該エポキシド樹脂はフェノールのジグリシジルエーテル、脂環エポキシド、エポキシドクレゾールノボラック樹脂及びエポキシドフェノールノボラック樹脂を1つ又はそれより多く含み、

b) 該エポキシド樹脂は約280以下のエポキシ等量(epoxy equivalent weight)を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテルであり、

c) 該エポキシド樹脂は3,4-エポキシドシクロヘキシメチル-3,4-エポキシドシクロヘキサンカルボキシレート、又は

d) 該エポキシド樹脂成分の室温での粘度が約1,000から約30,000センチポイズである。

以上の少なくとも1つを更に特徴とする請求項1記載の接着剤。

3. a) 該高分子皮膜形成体は約10,000から約30,000の重量平均分子量を有し、又は

b) 該高分子皮膜形成体は1つ又はこれより多いポリアクリレ

d) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約2から約4重量部の光開始剤を含む。

以上少なくとも1つを更に特徴とする請求項1記載の接着剤。

7. 該接着剤は更に1つまたはこれより多い金属粒子、金属を被覆した粒子、着色剤、加工助剤、接着促進剤、潤滑剤及びカップリング剤を含むことを特徴とする請求項1記載の接着剤。

8. 保護カバーシート及びこの1側面に請求項1記載の接着剤の層を含む透明オーバーレイ(overlay)。

ト、ポリメタクリレート、フェノキシ樹脂、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンを含む。

以上の少なくとも1つを更に特徴とする請求項1記載の接着剤。

4. a) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約15から約100重量部の皮膜形成剤を含み、

b) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約20から約80重量部の皮膜形成剤を含み、又は

c) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約40から約60重量部を含む。

以上少なくとも1つを更に特徴とする請求項1記載の接着剤。

5. a) 該ポリオール成分は1つ又はこれより多いポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカブロクタンポリオールを含み、

b) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約2から約20重量部のポリオールを含み、

c) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約3から約15重量部のポリオールを含み、又は

d) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約4から約10重量部のポリオールを含む。

以上少なくとも1つを更に特徴とする請求項1記載の接着剤。

6. a) 該光開始剤成分は1つ又はこれより多いトリアリールスルホニウム塩及びジアリールヨードニウム鉱塩を含み、

b) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約1から約10重量部の光開始剤を含み、

c) 該接着剤はエポキシド成分100重量部について約1.5から約6重量部の光開始剤を含み、又は

明細書

エポキシドベースの接着剤

発明の分野

本発明はエポキシドベースの接着剤、特に光重合によって接着強さが高められる接着剤に関する。本発明はまた書類を偽造(変更)されないように、このような接着剤を適用し透明に上張することに關する。

従来技術

室温において粘着性を示す感圧接着剤(PSAs)は種々の組成から出来ている。このような接着剤は、簡単な押圧、例えば手で押圧することによって、上手に接着できる簡単な利用の有利性がある。多くの場合、このような接着剤は高温度で又は有機溶剤の存在下で使用した時には接着力が減少する傾向にある。

感圧接着剤の接着強さは多くの場合満足できるものであるが、或る場合には、室温において所望の粘着性を示すと共に、高温度のものに又は有機溶剤にさらしても抵抗性を示す接着剤が望ましい。

高温度において又は有機溶剤の存在下において、例えば剪断強さ及び剥離抵抗を高めるが如きの性能を改善する一つの方法は、接着剤を支持体に適用した後に更に架橋することである。このような架橋は光化学的若しくは熱的に、又は湿気又はカブセル化した反応体の如きによる化学反応によって行うことができる。しかしながら、或る場合には感圧接着剤を架橋すると接着力が減少することが確認されている。例えば、米国特許第4,286,047号(Bennett等)には、紫外線により非粘着性になる約400から約900のエポキシ等量を有

する通常は粘着性である感圧接着剤が開示されている。

米国特許第4,256,828号(Smith)には、エポキシド、水酸基を有する有機物質及びハロゲンを含む錯体イオンの光感性芳香族スルホニウム塩又はヨードニウム塩を包含する光重合性組成物が開示されている。

米国特許第4,173,476号及び同第4,231,951号(両者はSmith等)には、光開始材としてトリアリールスルホニウム錯塩を含む光重合性エポキシド組成物が開示されている。

米国特許第4,218,531号(Carlson)には、エポキシド、芳香族スルホニウム錯塩及び少なくとも1個の非芳香族炭素-炭素のエチレン性不飽和基を有する物質を含む重合性組成物が開示されている。この文献によると、このような組成物は刺激的な臭いを発生することなくして硬化することができるとしている。

米国特許第4,593,051号(Koleske)には、エポキシド、1分子について2個以上の活性水素を有する有機化合物、及び光開始剤を含む光共重合性組成物が開示されている。

発明の要約

本発明は、紫外線照射によって架橋し接着強さ及び接着耐久性が改善される、通常は粘着性の感圧接着剤を提供する。本願の接着剤組成物による接着は、高温度(例えば、約100°C)及び/又は有機溶剤にさらしても、例えば剪断剝離、剝離による剥れ又は凝集破壊の如きに対して抵抗を示す。更には、本願における組成物は硬化前及び後のいづれにおいても可視光線に対し高度の透明性を示す。上に述べた接着強さと組合せ、本発明の接着剤組成物は書類に上張りし、偽造(変更)できないようにして使用するのに適している。

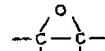
簡単に述べると、本願におけるこの新規の接着剤は本質的にエボ

キシド樹脂、高分子皮膜形成剤、光開始剤及びポリオールを含み、また所望ならば、これらから構成することもできる。本発明の接着剤はまた任意には反応性希釈剤、溶剤、強化剤及び他の添加剤を1種又はそれより多く含むこともできる。

本発明の接着剤は、典型的にはステンレス鋼板に貼合せ、そして2.0kg(4.5ポンド)のローラーで一回ローラーした時に、約0.28kg/cm幅(25オンス/インチ幅)の初期剥離強さを示すのに十分な初期粘着性を示す。硬化する前には、この接着剤はクロム酸で腐蝕したアルミバネルを貼合せたときに、約7.0kg/cm²(100ポンド/平方インチ)より小さい重ね合せ剪断強さの如き弱い接着強さを示す。接着剤を紫外線で完全に硬化すると、熱と協調することもあって、クロム酸で腐蝕したアルミニウムは約141kg/cm²(2000ポンド/平方インチ)の重ね合せ剪断強さになる接着強さを示す。

詳細な記述

本願において使用されるエポキシド樹脂は、次に示す式を有する2種又はそれより多いエポキシド基を含むもので、このものは室温において液体である。



下で述べる高分子皮膜形成剤は、典型的には比較的非粘着性である。組成物の室温における所望の粘着性の感圧特性を与えるために、エポキシド樹脂は好ましくは室温において液体である。有用なエポキシド樹脂の例として、ビスフェノールA(DGEBA)、水素化ビスフェノールA(DGEBA)及びビスフェノールF(DGEFF)；脂環エポキシド；エポキシドクレゾールノボラック樹脂；エポキシドフェノ

ルノボラック樹脂；並びにこれら同効物の如き種々のフェノールのジグリシンジエーテルが含まれる。これらのエポキシド樹脂は、单体又は2種以上を組合せて用いても良い。

DGEBA樹脂は、例えばShell Chemical社、Dow Chemical社、及びCiba Geigy社から市場において入手できる。代表的には、約280より少いエポキシ等量の低分子量DGEBA樹脂が好ましい。例えば、約300又はそれより大きい範囲のエポキシ等量を実質的に有するDGEBA樹脂は、その性質からして固体になる傾向があり、そして室温において液状となり難いので、これによって組成物の所望の粘着性を減少させることになる。

本願において有用な脂環式エポキシド樹脂の例は、1分子について平均2個又はそれより多いエポキシド基を有するものが含まれる。好ましい脂環式エポキシドは、3,4-エポキシドシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシドシクロヘキサンカルボキシレートであって、例えばUnion Carbide社からの商品名EPOXIDE EBL 4221として市場において入手できる。このものは容易に入手でき、急速に反応し、低粘度の樹脂である。ビス(3,4-エポキシドシクロヘキシルメチル)アジペートも、本願において有用な脂環式エポキシド樹脂の代表的なものである。

フェノールノボラック及びクレゾールノボラックエポキシド樹脂は、エピクロロヒドリン及び多核フェノール又はクレゾールノボラックから得られる多官能樹脂である。これらは一般に少量のイオン性又は加水分解性塩素の不純物、並びに化学的及び熱的に高い抵抗性によって特徴づけられている。これらの市場において入手できる例として、Ciba-Geigy社のEPN及びECNエポキシド樹脂のシリーズが含まれる。

本発明の接着剤組成物は、上に述べた1種又はそれより多いエボ

キシド樹脂を含むことができる。好ましくは、エポキシド樹脂混合物の室温における粘度は約1,000から約30,000センチポイズ、好ましくは約3,000から約20,000センチポイズである。余りにも高い粘度を有するエポキシド樹脂を用いて得た接着剤組成物は、好ましくない低い粘着性を示し、反対に余りにも低い粘度を有するエポキシド樹脂を用いて得たものは樹脂が移行しそして相分離を起す傾向となる。

高分子皮膜形成剤は、エポキシド樹脂成分よりは大きい分子量を有する高分子物質である。この皮膜形成剤は、例えば接着剤組成物を貯蔵している課程で又は製品として相分離を生じないように、エポキシド樹脂と相容性でなくてはならない。室温で強韌な皮膜を形成することできる高分子物質が好ましい。皮膜形成剤は、好ましくは約10,000から約30,000の重量平均分子量を有する。余り低い分子量の皮膜形成剤を用いて得た接着剤組成物は、光重合を行う前に弱い剝離強さを示す傾向がある。余り高い分子量の皮膜形成剤を用いて得た接着剤組成物は、皮膜形成剤の取扱い、溶解等に困難をきたし、そして余りにも粘稠になって、製造するのに困難をきわめる。

本願において有用な高分子皮膜形成剤としての例は、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂及びポリエーテルスルホンが含まれる。本発明の接着剤に加えられる皮膜形成剤の割合は、エポキシド成分の性質、皮膜形成剤の性質及び室温で所望する粘度の程度によって、部分的に異なる。典型的には、本発明の接着剤はエポキシド成分100重量部について約15から約100重量部、好ましくは約20から約80重量部、そして最も好ましくは約40から約60重量部の皮膜形成剤を包含する。

本発明の接着剤組成物は、典型的には初期粘度、硬化後の柔軟性及び風乾時間を改善するためにポリオールが含まれる。本発明の接

特表平6-507664 (4)

着剤組成物に有用なポリオールの例は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカブロラクトンポリオールが含まれる。前に述べた米国特許第4,256,828号及び同第4,593,051号には、光重合性エポキシド組成物に有用なポリオールが開示されている。

本発明の接着剤組成物は、エポキシド成分100重量部について約2から約20重量部、好ましくは約3から約15重量部、そしてより好ましくは約4から約10重量部のポリオールを含む。余り多くのポリオールを含むと、接着剤組成物は紫外線によりより遅く硬化する傾向があり、そして一旦硬化すると低い剥離強さを示す。余り少量のポリオールを含むと、接着剤組成物は熱で後処理を行っても完全に硬化しない。

光重合性エポキシド組成物に使用される公知の多くの光開始剤も、本発明の接着剤組成物に使用することができる。これらの例は、前に述べた米国特許第4,231,951号及び同第4,256,828号に開示されている。好ましい光開始剤は第3スルホニウム塩及びジアリールヨードニウム錯塩が含まれる。これらの光開始剤は典型的には熱に安定で、市場において容易に入手でき、そして紫外線に対し良好な反応性を示す。

本発明の接着剤組成物は、エポキシド成分100重量部について約1から約10重量部、好ましくは約1.5から約6重量部、そしてより好ましくは約2から約4重量部の光開始剤を含む。過剰の光開始剤の使用はスクリーンとして作用し、その結果接着剤の所望の光重合をそこなうことになる。また過剰の使用されず残った開始剤は、硬化した接着剤の接着特性に悪い影響を与える可能性がある。

もし所望するならば、本発明の接着剤組成物は、また金属粒子、金属被覆粒子、着色剤、加工助剤、接着促進剤、潤滑剤及びカップリング剤の如き添加剤を1種又はそれより多く含むことができる。

べた利点を示す。紫外線照射による硬化に統いて、本発明の接着剤は熱的に後硬化又は熱的後処理の如きの任意の加熱によって、接着剤の構造的接着強さを上げることができる。典型的には、このような処理は接着剤を約100°Cから約120°Cの温度で数分間加熱することが含まれる。

或る場合には、本発明の接着剤は書類に透明なオーバーラップを行って、偽造(変更)をできずないようにするために使用することができる。このような一つの代表的な態様は、本願において引用した米国特許第3,170,183号(Sevelin等)に開示されてあるように、本願の接着剤層を裏面に設けた保護カバーシートを有することである。安価な態様として、カバーシートは例えばポリエステルの如きの単一層又は多層の高分子フィルムであって、好ましくは柔軟性で耐磨耗性である。

例

本発明は、限定するためのものではない次に示す実施例によって更に明らかになろう。特に述べない限り、すべての量は重量部で表わされる。特に述べない限り、次に示す試験方法を採用した。

重ね合せ剪断強さ

接着剤の重ね合せ剪断強さは、約1.0インチ×約0.5インチ(2.5×1.3平方inch)の重ね合せ部分を有するアルミバネルを使用して測定した。アルミバネルは約65°Cから約70°Cの温度で15分間クロム酸で状態調節し、そしてタッピング水でリーンスした。このバネルを次に室温で約30分乾燥し、そして約60°Cから約65°Cで30分間乾燥した。接着剤を約1から約2ミル(25から50ミクロン)の厚さに塗布し、以下に示すように紫外線照射を行い、そして第2のバネルをそこに貼合せた。特に述べない限り、接着は次いで約110°Cから約115°Cで20分間熱的に後硬化を行った。

もし望むならば、金属粒子及び金属被覆粒子を接着剤組成物に加え、異方性導電性を含む導電性にすることもできる。この例として、直徑約6から約25ミクロンのニッケル粒子であって、組成物にランダムに分散させることができる。

接着剤組成物は実質的には透明で無色であり、また染料及び顔料の如き接着剤を使用して着色することもできる。しかしながら、着色剤は接着剤組成物の不透明性を助長し、特に接着剤を厚い層として使用した場合、光硬化性に影響を与えることは理解されよう。従って、本願において使用される着色剤は、接着剤組成物の光硬化性を無用に阻害するような量を用いないように注意すべきである。

本発明の接着剤組成物は、例えばヒュームドシリカの如きレオロジー剤である加工助剤及び改質剤を含むことができる。接着促進剤及びカップリング剤の例は、シラン及びチタノートが含まれる。フルオロケミカル及びその他の表面エネルギー剤も使用することができる。本発明の組成物に使用される種々の成分は、硬化された接着剤が実質的に透明であって、例えば書類の情報事項の上に組成物が使用できるように、好ましくはお互いに相容性である。

本発明の接着剤は、例えばトランクスファーティプの剝離ライナーの間に、支持体に貼合せて皮膜を形成するために使用される。組成物の光重合は、例えば紫外線に十分透過性の支持体であって、これを通し、これに種々のエレメントを設けた後、又は設ける前に接着剤に紫外線を照射して行う。例えば、約25°Cの室温、約60%の相対的湿度、そして約0.1ジュール/平方inchの紫外線照射の如き典型的な条件において、本発明の接着剤組成物は約1から2分の風乾時間を示す。

本発明の接着剤組成物は、事前に熱的に硬化したエポキシド接着剤で接着した支持体に接着するために使用しても、同時にすでに述べ

例1-4

接着剤は次の成分を使用して準備した。

成分:

EPON 828	DGBBA樹脂(Shell Chemical社)
DER 684-EK40	MEK 40容積%のフェノキシ樹脂(Dow Chemical社)
UCAR PKHE	固体フェノキシ樹脂(Union Carbide社)
TASHFA	トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート
NIAX PPG 4025	ポリブロビングリコール(Union Carbide社)
BTA-111P	樹脂強化剤(Rohm and Haas社)
CABOSIL M-5	表面積200±25m ² /gのヒュームドシリカ(Cabot社)
CABOSIL N70-TS	表面積100±20m ² /gのヒュームドシリカ(Cabot社)
MEK	メチルエチルケトン、試薬クラス
NI-CP	ニッケル被覆の粒子、平均10ミクロン直徑

いづれの実施例における組成物は次の如くである。

成 分	例			
	1	2	3	4
EPON 828	35.0	35.0	35.0	30.0
DER 684-EK40	21.0	0.0	24.0	36.0
UCAR PKHE	0.0	9.0	0.0	0.0
TASHFA	1.70	1.70	0.73	0.75
NIAX PPG 4025	1.50	1.50	1.70	2.0
BTA-111P	4.0	0.0	0.0	0.0

特表平6-507664 (5)

約10kg/cm²の圧力で貼り合せた。このラミネートを110°Cで20分間後硬化を行った。

柔軟な印刷回路のリードと金の回路板との間の抵抗は0.2オーム又はそれ以下であった。この印刷回路の接続したいづれのリード間の抵抗は、オームメーターを使用して測定すると20メガオームより大きい値であった。このことは、本発明の接着剤により得られたものは、かなり異方性の導電性を示していたことを明らかにしている。

例6

接着剤を次に示す成分を用いて準備した。

量	成 分
49.3	EPOXEX DRH 1510, DGEBA エポキシド樹脂 (Shell Chemical社)
31.2	DER 684-EK40;
1.7	NIAX PPG 4025;
2.9	TASHFA;
14.0	MEK;
0.9	CABOSIL M-5.

3M社の商品名 CONFIRMである再帰性安全ラミネートに付されている接着剤（市場に出まわっているもの）を取り除いて、ここでの接着剤をナイフコーターを用いて底面に約1から約2ミル（25から50ミクロン）の厚さに塗布した。メチルエチルケトン溶剤を蒸発させた後、シートを切って数個のラミネート試料とし、そして書類に貼り合せた。

いづれの試料は、接着剤を硬化するため書類から約3から約5インチの場所に100ワットUV-A水銀灯を置いて安全ラミネートを通し

例1及び2において、接着剤組成物を約0.2ジュール/cm²の紫外線を生ずる100ワットUV-A水銀灯で5秒間室温において照射して硬化した。例3及び4において、接着剤組成物をUV処理機の200ワット/インチ非電極水銀灯で硬化した。この照射はUV-Aラジオメーターで測定すると、約0.050ジュール/平方インチであった。小さいバインダークリップを使用して、接合部分を少し押圧して熱的に後硬化を行った。いづれの例において、接着剤組成物は硬化前及び硬化後において実質的に透明であった。

いづれの例における接着剤の重ね合せ剪断強さは、kg/cm²（ボンド/平方インチ）の単位で表わすと次の如くである。

例	1	2	3	4
重ね合せ剪断	211	120	127	127
	(3000)	(1700)	(1800)	(1800)

例5

例3におけると同じ組成の接着剤を、（1）金鍍金の回路板及び（2）ガラススライドの2つの基板に約1.5から約2.0ミル（37から50ミクロン）の厚さで塗布した。この接着剤を、0.050ジュール/平方インチの全体エネルギーで200ワット/インチ水銀灯に照射して活性化した。柔軟な印刷回路をこの接着剤に約110°Cにおいて10秒

で照射した。約0.5分から約3分間照射すると実質的に同じ性能のものが得られた。書類の文字は、いづれの試料の重ね合せを通しても容易に読むことができた。

個々の試料は、高温度、低温度、水に浸漬、高温度及び有機溶剤を浸漬して処理を行った。所定の時間処理又は浸漬を行った後でも、書類及びオーバーレイ（overlay）は被害をそれ程受けることなく再利用でき、いづれの試料は書類から剥離することもなかった。各試料は表1に示した所定の溶媒に所定の時間、種々の条件で露出又は浸漬を行った。特に述べない限り、試験は約23°Cの室温で行った。

表1

条件	時間
150°Cで露出	30分
-30°Cで露出	30分
23°Cで水に浸漬	30日
60°Cで100%相対湿度に露出	30日
ヘブタンに浸漬	24時間
テルペンに浸漬	24時間
アセトニトリルに浸漬	1時間*
トルエンに浸漬	1時間*
メタノールに浸漬	1時間*
イソブロバノールに浸漬	1時間*
アセトンに浸漬	1分*
ジメチルホルムアミドに浸漬	1分*
酢酸エチルに浸漬	1分*
クロロホルムに浸漬	1分*

*より長い時間試験を行うと基材そのものが駄目になった。

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

平成5年10月29日

特許庁長官 麻生 淳蔵

1 特許出願の表示

PCT/US92/01974

2 発明の名称

エポキシド ベースの接着剤

3 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427。
セントポール、ポストオフィス
ボックス 33427、スリーエムセンター
名称 ミネソタ マイニング アンド
マニファクチャーリングカンパニー

4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504)0721氏名 弁理士 (7709) 宇井正一
(外4名)

5 補正書の提出年月日

1993年4月13日

6 添付書類の目録

補正書の翻訳文



1通

性エポキシド組成物が開示されている。

米国特許第4,218,531号(Carlson)には、エポキシド、芳香族スルホニウム塩及び少なくとも1個の非芳香族炭素-炭素のエチレン性不饱和基を有する物質を含む重合性組成物が開示されている。この文献によると、このような組成物は刺激的な臭いを発生することなくして硬化することができるとしている。

米国特許第4,593,051号(Koleske)には、エポキシド、1分子について2個以上の活性水素を有する有機化合物、及び光開始剤を含む光共重合性組成物が開示されている。

発明の要約

本発明は紫外線照射によって架橋し接着強さ及び接着耐久性が改善される、通常は粘着性の感圧接着剤を提供する。本類の接着剤組成物による接着は、高温度(例えば、約100°C)及び/又は有機溶剤にさらしても、例えば剪断剝離、剥離による剥れ又は凝集破壊の如きに対して抵抗を示す。更には、本願における組成物は硬化前及び後のいづれにおいても可視光線に対し高度の透明性を示す。上に述べた接着強さと組合せ、本発明の接着剤組成物は書類に上張りし偽造(変更)できないようにして使用するに適している。

簡単に述べると、本願におけるこの新規の接着剤は本質的にエポキシド樹脂、高分子皮膜形成剤、光開始剤及びポリオールを含み、また所望ならば、これらから構成することもできる。本発明の接着剤はエポキシド成分100重量部について約20から約80重量部の皮膜形成剤、エポキシド成分100重量部について約1から約10重量部の光開始剤、及びエポキシド100重量部について約2から約20重量部のポリオールを含有する。本発明の接着剤はまた任意には反応性溶剤、溶剤、強化剤及び他の添加剤を1種又はそれより多く含むこ

1) 明細書

(1) 國際出願明細書第2頁～第4頁(明細書翻訳文第1頁第23行～第4頁第2行「例えば、…含まれる。」)

例えば、米国特許第4,286,047号(Bennett等)には、紫外線により非粘着性になる約400から約800のエポキシ等量を有する通常は粘着性である感圧接着剤が開示されている。

米国特許第4,690,957号(Fujikawa等)、Chemical Patent Index,

Basic Abstracts Journal, Section Ch, Week 8518, 1985年7月3日、Derwent Publications Ltd., GB, Class A, AN 85-113545/19

8 JP A 80 055 060(三菱電機株)、1985年3月29日、及びChemical

Patent Index, Basic Abstracts Journal, Section Ch, Week 8518,

1985年8月26日、Derwent Publication Ltd., London, GB, Class

A, AN 85-107731/18 & JP A 80 051 717(三菱電機株)、1985年

3月23日には、

(a) いづれの分子に2個又はこれより多いオキシラン基を有する

100重量部のエポキシ樹脂、

(b) 10,000から80,000の分子量を有する0.5から20重量部のフェ

ノキシ樹脂、

(c) 0.5から20重量部のポリオール、及び

(d) 0.5から10重量部の光開始剤、のいづれを含む紫外線照射に硬化性樹脂組成物が開示されている。

米国特許第4,256,828号(Smith)には、エポキシド、水酸基を有する有機物質及びハロゲンを含む錯体イオンの光感性芳香族スルホニウム塩又はヨードニウム塩を包含する光重合性組成物が開示されている。

米国特許第4,173,478号及び同第4,231,951号(両者はSmith等)には、光開始剤としてトリアリールスルホニウム錯塩を含む光重合

ともできる。

本発明の接着剤は、典型的にはステンレス鋼板に貼合せそして2.0kg(4.5ポンド)のローラーで一回ロールした時に、約0.28kg/cm幅(25オンス/インチ幅)の初期剥離強さを呈するに十分な初期粘着性を示す。硬化する前には、この接着剤はクロム酸で腐蝕したアルミパネルを貼合せたときに約7.0kg/cm²(100ポンド/平方インチ)より小さい重ね合せ剪断強さの如き弱い接着強さを示す。接着剤を紫外線で完全に硬化すると、熱と協調することもあって、クロム酸で腐蝕したアルミニウムは約14kg/cm²(2000ポンド/平方インチ)の重ね合せ剪断強さになる接着強さを示す。

詳細な記述

本願において使用されるエポキシド樹脂は次に示す式を有する2個又はそれより多いエポキシド基を含むもので、このものは室温において液体である。



下で述べる高分子皮膜形成剤は典型的には比較的非粘着性である。組成物の室温における粘着性の感圧特性を与えるために、エポキシド樹脂は好ましくは室温において液体である。有用なエポキシド樹脂の例として、ビスフェノールA(DGEBA)、水素化ビスフェノールA(DGEHBA)及びビスフェノールF(DGEFP)；脂環エポキシド；エポキシドクレゾールノボラック樹脂；エポキシドフェノールノボラック樹脂；並びにこれら同効物の如き種々のフェノールのジグリシルエーテルが含まれる。

2) 国際出願明細書第10頁～第11頁(明細書翻訳文第9頁第20行～第12頁第5行「成分…行った。」)

成 分	例			
	1	2	3	4
EPON 828	35.0	35.0	35.0	30.0
DER 684-EK40	21.0	0.0	24.0	36.0
UCAR PKHH	0.0	9.0	0.0	0.0
TASHFA	1.70	1.70	0.73	0.75
NIAX PPG 4025	1.50	1.50	1.70	2.0
BTA-IIIF	4.0	0.0	0.0	0.0
CABOSIL M-5	1.3	1.3	0.0	0.0
CABOSIL NT0-TS	0.0	0.0	1.25	1.3
MEX	2.0	15.0	0.0	4.0
NJ-CP	0.0	0.0	2.5	0.0

例1及び2において、接着剤組成物を約 0.2ジュール/cm² の紫外線を生ずる 100ワットUV-A水銀灯で 6秒間室温において照射して硬化した。例3及び4において、接着剤組成物をUV処理機の 200ワット/インチ(79ワット/センチ) 非電極水銀灯で硬化した。この照射はUV-Aラジオメーターで測定すると約 0.050ジュール/平方厘米であった。小さいバインダークリップを使用して、接合部分を少し押圧して熱的に後硬化を行った。いづれの例において、接着剤組成物は硬化前及び硬化後において実質的に透明であった。

いづれの例における接着剤の重ね合せ剪断強さは、kg/cm² (ボンド/平方インチ) の単位で表わすと次の如くである。

例	1	2	3	4
重ね合せ剪断	211 (3000)	120 (1700)	127 (1800)	127 (1800)

いる接着剤(市場に出まわっているもの)を取り除いて、ここで接着剤をナイフコーターを用いて底面に約1から約2ミル(25から50ミクロン)の厚さに塗布した。メチルエチルケトン溶剤を揮発させた後、シートを切って数個のラミネート試料とし、そして書類に貼り合せた。

いづれの試料は、接着剤を硬化するため書類から約3から約5インチ(約7.6から約12.7センチ)の場所に 100ワットUV-A水銀灯を置いて安全ラミネートを通して照射した。約0.5分から約3分間照射すると実質的に同じ性能のものが得られた。書類の文字はいづれの試料の重ね合せを通して容易に読むことができた。

個々の試料は、高温度、低温度、水に浸漬、高湿度及び有機溶剤に浸漬して処理を行った。

例5

例3におけると同じ組成の接着剤を(1)金波金の回路板及び(2)ガラススライドの2つの基板に約1.5から約2.0ミル(37から50ミクロン)の厚さで塗布した。この接着剤を、0.050ジュール/平方厘米の全体エネルギーで 200ワット/インチ(79ワット/センチ)水銀灯に照射して活性化した。柔軟な印刷回路をこの接着剤に約110°Cにおいて10秒間約10kg/cm²の圧力を貼り合せた。このラミネートを110°Cで20分間後硬化を行った。

柔軟な印刷回路のリードと金の回路板との間の抵抗は0.2オーム又はそれ以下であった。この印刷回路の隣接したいづれのリードの間の抵抗は、オームメーターを使用して測定すると20メガオームより大きい値であった。このことは、本発明の接着剤により得られたものは、かなり異方性の導電性を示していたことを明らかにしている。

例6

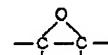
接着剤を次に示す成分を用いて準備した。

量	成 分
49.3	EPONEX DRH 1510, DGEBA エポキシド樹脂 (Shell Chemical社)
31.2	DER 684-EK40;
1.7	NIAX PPG 4025;
2.9	TASHFA;
14.0	MEX;
0.9	CABOSIL M-5.

3M社の商品名 CONFIRMである再帰性安全ラミネートに付されて

請求の範囲

1. a) 次の式を有するエポキシド基を2個又はそれより多く含む少なくとも1つのエポキシド樹脂、



b) 該接着剤はエポキシド成分 100重量部について約20から約80重量部の皮膜形成剤を含む、少なくとも1つの高分子皮膜形成剤、

c) 該接着剤はエポキシド成分 100重量部について約1から約10重量部の光開始剤を含む、少なくとも1つの光開始剤、及び

d) 該接着剤はエポキシド成分 100重量部について約2から約20重量部のポリオールを含む、少なくとも1つのポリオール、を含む接着剤を特徴とする室温において粘着性である接着剤であって、該接着剤は紫外線照射によって接着強さを増加することを示す接着剤。

2. a) 該エポキシド樹脂はフェノールのジグリシジルエーテル、脂環エポキシド、エポキシドクレゾールノボラック樹脂及びエポキシドフェノールノボラック樹脂を1つ又はそれより多くを含み、

b) 該エポキシド樹脂は約280以下のエポキシ等量(epoxy equivalent weight)を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテルであり、

c) 該エポキシド樹脂は3,4-エポキシドシクロヘキシメチル-3,4-エポキシドシクロヘキサンカルボキシレート、又は

d) 該エポキシド樹脂成分の室温での粘度が約1,000から約30,000センチボイズである、

以上の少なくとも1つを更に特徴とする請求項1記載の接着剤。

特表平6-507664 (8)

3. a) 该高分子皮膜形成体は約 10,000 から約 30,000 の重量平均分子量を有し、又は

b) 该高分子皮膜形成体は 1 つ又はこれより多いポリアクリレート、ポリメタクリレート、フェノキシ樹脂、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンを含む。

以上の少なくとも 1 つを更に特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

4. 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 40 から約 60 重量部の皮膜形成剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

5. a) 该ポリオール成分は 1 つ又はこれより多いポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールを含み、

b) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 3 から約 15 重量部のポリオールを含み、又は

c) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 4 から約 10 重量部のポリオールを含む。

以上少なくとも 1 つを更に特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

6. a) 该光開始剤成分は 1 つ又はそれより多いトリアリールスルホニウム塩及びジアリールヨードニウム錯塩を含み、

b) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 1.5 から約 6 重量部の光開始剤を含み、又は

c) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 2 から約 4 重量部の光開始剤を含む。

以上少なくとも 1 つを更に特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

7. 该接着剤は更に 1 つまたはこれより多い金属粒子、金属を被覆した粒子、着色剤、加工助剤、接着促進剤、潤滑剤及びカッピング剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

8. 保護カバーシート及びこの 1 側面に請求項 1 記載の接着剤の

層を含む透明オーバーレイ (overlays)。

3. a) 该高分子皮膜形成体は約 10,000 から約 30,000 の重量平均分子量を有し、又は

b) 该高分子皮膜形成体は 1 つ又はこれより多いポリアクリレート、ポリメタクリレート、フェノキシ樹脂、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンを含む。

以上の少なくとも 1 つを更に特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

4. 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 40 から約 60 重量部の皮膜形成剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

5. a) 该ポリオール成分は 1 つ又はこれより多いポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールを含み、

b) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 3 から約 15 重量部のポリオールを含み、又は

c) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 4 から約 10 重量部のポリオールを含む。

以上少なくとも 1 つを更に特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

6. a) 该光開始剤成分は 1 つ又はそれより多いトリアリールスルホニウム塩及びジアリールヨードニウム錯塩を含み、

b) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 1.5 から約 6 重量部の光開始剤を含み、又は

c) 该接着剤はエポキシド成分 100 重量部について約 2 から約 4 重量部の光開始剤を含む。

以上少なくとも 1 つを更に特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

7. 该接着剤は更に 1 つまたはこれより多い金属粒子、金属を被覆した粒子、着色剤、加工助剤、接着促進剤、潤滑剤及びカッピング剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載の接着剤。

8. 保護カバーシート及びこの 1 側面に請求項 1 記載の接着剤の

国際調査報告		
International Application No. PCT/US 92/01974		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In several classifications, indicate only the main one) According to designated Patent Classifications (IPC) or to both Standard Classifications and IPC Int. Cl. 5 C09J163/00; C08G59/68		
II. PRIOR ART SEARCHED Minimum Examination Standard: Classification System: Classification System Int. Cl. 5 C09J ; C08F ; C08G		
Information Required when this International Examination is to be carried out and Examination is Limited to the Fields Specified		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category*	Classification of Document, if applicable, or other reference to the document	Address to Other Field
X	US,A,4 690 957 (FUJIIKA H. ET AL) 1 September 1987 see claims 1,2 see column 2, line 58 - line 60 see column 4, line 7 - line 13 see column 5, line 25 - line 30 -----	1-7
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 8519, 3 July 1985 Derwent Publications Ltd., London, GB; C1, JP,A,60 11345/19 & JP,A,60 095 099 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 29 March 1985 see abstract	1-7

* Special categories of cited documents : "A" document containing the general idea of the art which is not claimed in the patent or application "B" document not published or filed or filed as a patent application "C" document not published or filed or filed as a patent application but published or filed or filed as a patent application "D" document which may throw doubt on priority claimed or which may affect the examination of the application "E" document relating to the same subject as the patent or application "F" document relating to an end claim or, in addition or in combination with an end claim, one or more other main claims "G" document relating to the same subject as the patent or application "H" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" document anterior of the main patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 09 SEPTEMBER 1992	Date of Filing of this International Search Report 16.09.92	
International Examining Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Examining Officer O'SULLIVAN T.P.	

International Application No. PCT/US 92/01974		
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SEARCH)		
Category*	Classification of Document, or Subclassification, other reference to the document	Address to Other Field
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 8519, 3 June 1985 Derwent Publications Ltd., London, GB; C1, A, AH 85-107731/18 & JP,A,60 091 717 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 23 March 1985 see abstract	1,3-6
A	EP,A,2 227 002 (KOLLMORGEN TECHNOLOGIES CORP.) 1 July 1987 see claims 1,12,13 see example 1 see page 7, line 55 - line 57	1-7
A	GB,A,2 119 810 (GRACE W.R. AND CO.) 23 November 1983 see claims 1,7	1-7
A	WO,A,9 106 018 (H.B. FULLER CO.) 21 February 1991 see claims 1,5,8,10	1-3
A	EP,A,0 124 057 (DESENTO INC.) 7 November 1984 see claims 1,3 see page 4, line 1 - line 35 -----	1,5,6

国際請求報告

US 9201974
SA 60485

This extract from the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are contained in the European Patent Office EPO file and
The European Patent Office is in no way liable for these particular details as they are merely given for the purpose of information. 09/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4690957	01-09-87	None	
EP-A-0227002	01-07-87	AU-B- 587097 AU-A- 5864686 DE-A, C 3642660 FR-A, B 2594838 GB-A, B 2184728 JP-A- 121056 JP-A- 3007709 JP-C- 1590537 JP-B- 2012998 JP-A- 62148584	03-08-87 25-06-87 25-06-87 25-08-87 22-07-87 22-07-87 04-02-91 10-11-90 03-04-90 02-07-87
GB-A-2119810	23-11-83	CA-A- 1194537 DE-A- 3314606 FR-A- 225411 US-A- 4605468	01-10-85 22-10-83 22-10-83 12-08-86
WO-A-9102038	21-02-91	EP-A- 0485508	20-05-92
EP-A-0124057	07-11-84	US-A- 4585534 CA-A- 152059 JP-A- 3036046 JP-B- 59202264 JP-A- 1184908	29-04-86 29-10-85 30-05-91 16-11-84 12-08-91

For more details about this extract: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82